## CURABLE COMPOSITION A



## CURED MATERIAL OF GEL



Patent number:

JP11181288

**Publication date:** 

1999-07-06

Inventor:

FUKUDA KENICHI; TARUMI YASURO

Applicant:

SHINETSU CHEMICAL CO

Classification:

- international:

C08L83/05; C08K5/02

- european:

Application number:

JP19970366499 19971224

Priority number(s):

JP19970366499 19971224

Also published as:

🗓 EP0926182 (A2)

DUS6127504 (A1) DEP0926182 (A3)

EP0926182 (B1)

DE69813488T (T2)

more >>

Report a data error here

#### Abstract of **JP11181288**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition having high storage stability and excellent curability, useful as a potting and a sealing material, etc., for electric/ electronic parts. by including specific plural kinds of straight-chain polyfluoro compounds, a prescribed hydrosilyl group-containing organosilicon compound and a platinum-group catalyst. SOLUTION: This composition comprises (A) a straight-chain polyfluoro compound of the formula CH2 = CH-(X) a Rf<1> -(X)a -CH=CH2 (X is CH2 or the like: Rf<1> is a bifunctional perfluoroalkylene or the like; (a) is 0 or 1) (e.g. a compound of formula I or the like), (B) a straight chain polyfluoro compound of the formula Rf<2> -(X)a -CH=CH2 (Rf<2> is a monofunctional perfluoroalkyl or the like) (e.g. a compound of formula II or the like), (C) a hydrosilyl group- containing organosilicon compound of formula III (Rf<3> and Rf<4> are each as shown for Rf<2>; (k) is >=2; (m) and (n) are each >=1) and (D) a catalytic amount of a platinum group catalyst (e.g. chloroplatinic acidvinylsiloxane complex or the like) as main components.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Curable comp	posi s and cured gel parts thereof			
Patent Number:	☐ <u>EP0926182, A3, B1</u>			
Publication date:	1999-06-30			
Inventor(s):	FUKUDA KENICHI (JP); TARUMI YASUO (JP)			
Applicant(s):	SHINETSU CHEMICAL CO (JP)			
Requested Patent:	☐ <u>JP11181288</u>			
Application Number:	EP19980310718 19981224			
Priority Number(s):	JP19970366499 19971224			
IPC Classification:	C08G65/00			
EC Classification:	C08G65/00B2F			
Equivalents:	☐ <u>DE69813488D</u> , ☐ <u>DE69813488T</u> , JP3475760B2, ☐ <u>US6127504</u>			
Cited Documents:	EP0811651; EP0765916; EP0488709			
Abstract				
linear polyfluoro com fluoroalkyl substituer	linear polyfluoro compound having at least two alkenyl groups as a base component is blended with a near polyfluoro compound having one alkenyl group and a hydrosilyl-bearing linear polysiloxane having properties to some state of the second state			
Data supplied from the <b>esp@cenet</b> database - I2				

(19)日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-181288

(43)公開日 平成11年(1999)7月6日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

FΙ

C08L 83/05 C08K 5/02

C08L 83/05 C08K 5/02

審査請求 未請求 請求項の数2 FD (全 9 頁)

(21)出顯番号

特願平9-366499

(71)出願人 000002060

(22)出顧日

平成9年(1997)12月24日

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72)発明者 福田 健一

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社シリコーン電子材料

技術研究所内

(72)発明者 樽見 康郎

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社シリコーン電子材料

技術研究所内

(74)代理人 弁理士 小島 隆司 (外1名)

### (54) 【発明の名称】 硬化性組成物及びゲル硬化物

### (57)【要約】

【解決手段】 (A)下記一般式(1)で表される直鎖 状ポリフルオロ化合物、(B)下記一般式(2)で表される直鎖状ポリフルオロ化合物、(C)下記一般式

(3)で表されるヒドロシリル基含有有機けい素化合物、(D)触媒量の白金族触媒を主成分として含有する ととを特徴とする含フッ素硬化性組成物。

【化1】

CH<sub>2</sub>=CH-(X)<sub>1</sub>-Rf<sup>2</sup>-(X)<sub>1</sub>-CH=CH<sub>2</sub>

... (1)

RP-00- CH=CH.

··· (2)

〔式中、Xは独立に-CH--,-CH-O-,-CH-OCH-- Xは-Y-NR-OO-

の一個炭化水素益)であり、R f 'は二個のパーフルオロアルキレン並又は二個のパーフルオロオキシアルキレン基であり、R f 'は一個のパーフルオロアルキル基又は一個のパーフルオロオキシアルキル基である。R f '及びR f 'はそれぞれR f 'と同様の意味を示す。a は独立に 0 又は 1 、k は 2 以上の整数、m は 1 以上の整数、n は 1 以上の整数である。)

【効果】 本発明の硬化性組成物は、保存安定性が高く、しかも硬化性に優れ、得られるゲル硬化物の特性も良好なものである。

【特許請求の範囲】

\*【化1】

【請求項1】 (A) 下記一般式(1)

 $CH_2=CH-(X)_a-Rf^1-(X)_a-CH=CH_2$ 

... (1)

〔式中、Xは独立に -CH₂-, -CH₂O-, -CH₂OCH₂- 又は -Y-NR¹-CO-

の一価炭化水素基)であり、Rf1は二価のパーフルオロアルキレン基又は二価 のパーフルオロオキシアルキレン基であり、aは独立にO又は1である。]

で表される直鎖状ポリフルオロ化合物、(B)下記一般 式(2)

 $Rf^2-(X)_a-CH=CH_2$ 

... (2)

〔式中、X及びaは前記と同じであり、R f \*は一価のパーフルオロアルキル基 又は一価のパーフルオロオキシアルキル基である。〕

で表される直鎖状ポリフルオロ化合物、(C)下記一般 ★【化3】 式(3)

$$\begin{array}{c} CH_{2}-(X)_{\overline{a}} \operatorname{Rf}^{4} \\ CH_{3} - (X)_{\overline{a}} \operatorname{CH}_{2}CH_{2} \operatorname{SiO} + SiO + SiO + SiO + SiO + CH_{3} - CH_{2}CH_{2} - (X)_{\overline{a}} \operatorname{Rf}^{6} \\ CH_{3} - (X)_{\overline{a}} \operatorname{CH}_{2}CH_{2} - (X)_{\overline{a}} \operatorname{Rf}^{6} \\ CH_{3} - (X)_{\overline{a}} \operatorname{CH}_{3} - (X)_{\overline{a}} \operatorname{Rf}^{6} \\ CH_{3} - (X)_{\overline{a}} \operatorname{CH}_{3} - (X)_{\overline{a}} \operatorname{Rf}^{6} \\ CH_{3} - (X)_{\overline{a}} \operatorname{Rf}^{6} - (X)_{\overline{a}} \operatorname{Rf}^{6} - (X)_{\overline{a}} \operatorname{Rf}^{6} \\ CH_{3} - (X)_{\overline{a}} \operatorname{Rf}^{6} - (X)_{\overline{a}} \operatorname{Rf}^{6} - (X)_{\overline{a}} \operatorname{Rf}^{6} - (X)_{\overline{a}} \operatorname{Rf}^{6} \\ CH_{3} - (X)_{\overline{a}} \operatorname{Rf}^{6} - (X)_{\overline{a}} - (X)_{\overline{a}} \operatorname{Rf}^{6} - (X)_{\overline{a}} - (X)_{\overline{a}} \operatorname{Rf}^{6} -$$

〔式中、X及びaは前記と同じであり、Rf B及びRf はそれぞれRf Bと同様 の意味を示す。kは2以上の整数、mは1以上の整数、nは1以上の整数である 。)

で表されるヒドロシリル基含有有機けい素化合物、

(D) 触媒量の白金族触媒を主成分として含有すること を特徴とする含フッ素硬化性組成物。

【請求項2】 請求項1記載の組成物を硬化して得られ る針入度(ASTMD-1403)1~200のゲル硬 化物。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、保存性及び硬化性 に優れる含フッ素硬化性組成物に関し、特にその硬化物 がゲル硬化物となり得る硬化性組成物に関するものであ る。

[0002]

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】シリコ ーンゴムのゲル硬化物は、その優れた電気、熱絶縁性、 安定した電気特性及び柔軟性を利用して、電気・電子部

トランジスター、IC、コンデンサー等の制御回路素子 を外部からの熱的及び機械的障害から保護するための被 覆材料として使用される。

【0003】とのようなゲル硬化物を形成するシリコー ンゴム組成物の代表例としては、付加硬化型のオルガノ ポリシロキサン組成物がある。例えば、けい素原子に結 40 合したビニル基を有するオルガノポリシロキサンと、け い素原子に結合した水素原子を有するオルガノハイドロ ジェンポリシロキサンとを含有しており、白金系触媒の 存在下で架橋反応を行ってシリコーンゲルを得るものが 公知である(特開昭56-143241号公報、同62 -3959号公報、同63-35655号公報、同63 -33475号公報等参照)。

【0004】しかしながら、これらのオルガノポリシロ キサン組成物により得られるシリコーンゲルは、強塩 基、強酸などの薬品類、トルエン、アルコール、ガソリ 品のポッティングや封止用の材料として、また、パワー 50 ンなどの溶剤類に対しては膨潤や劣化などによりその性

能を維持できない。

【0005】との問題を解決するため、一分子中2個の アルケニル基を有する二価のパーフルオロアルキレン基 又はパーフルオロオキシアルキレン基よりなるポリフル オロ化合物を主剤とし、けい素原子に結合した水素原子 を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン、並び に白金系触媒を含むことを特徴とするフッ素ゲル組成物 並びにそれを硬化させてなるフッ素ゲル硬化物が提案さ れた。このフッ素ゲルは、所期の目的の通り、シリコー ったが、組成物の長期間の保存安定性に欠けるものであ ったり、又は速やかに所期の針入度に到達する硬化安定 性が不足するものであるといった欠点を有するものであ った。

【0006】本発明は上記事情に鑑みなされたもので、 保存安定性に優れ、かつ速やかに硬化して所期の針入度 を有するゲル硬化物を与える硬化性に優れた硬化性組成 物及びこの組成物を硬化して得られるゲル硬化物を提供 することを目的とする。

[0007]

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本\*  $CH_2=CH-(X)_a-Rf^1-(X)_a-CH=CH_2$ 

 $Rf^2-(X)_a-CH=CH_2$ 

\*発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結 、、スース成分として少なくとも2個のアルケニル基を 含有する直鎖状ポリフルオロ化合物を使用し、これに 1 個のアルケニル基を含有する直鎖状ポリフルオロ化合物 と側鎖及び末端をフルオロアルキル基で置換されたヒド ロシリル基含有直鎖状ポリシロキサンとを組み合わせる ことにより、保存安定性及び硬化性乃至硬化安定性に優 れ、優れたゲル硬化物が得られる硬化性組成物が得られ ることを見出し、本発明を完成させた。

ンゲルに比べ優れた耐薬品性、耐溶剤性を示すものであ 10 【0008】即ち、本発明は、(A)下記一般式(1) で表される直鎖状ポリフルオロ化合物、(B)下記一般 式(2)で表される直鎖状ポリフルオロ化合物、(C) 下記一般式(3)で表されるヒドロシリル基含有有機け い素化合物、(D)触媒量の白金族触媒を主成分として 含有することを特徴とする含フッ素硬化性組成物、及 び、この硬化性組成物を硬化して得られる針入度(AS TM D-1403) 1~200のゲル硬化物を提供す

[0009]

[化4]

 $\cdots$  (1)

... (2)

$$\begin{array}{c} CH_{2}-(X)_{\overline{a}} \ Rf^{4} \\ CH_{3} - (X)_{\overline{a}} \ CH_{2}CH_{2}SiO + SiO + SiO + SiO + SiO + CH_{3} - CH_{2}CH_{2}-(X)_{\overline{a}} \ Rf^{3} \\ CH_{3} - (X)_{\overline{a}} \ CH_{2}CH_{2} - (X)_{\overline{a}} \ Rf^{3} \\ CH_{3} - (X)_{\overline{a}} \ CH_{3} - (X)_{\overline{a}} \ CH_{3} - (X)_{\overline{a}} \ Rf^{3} \\ CH_{3} - (X)_{\overline{a}} \ CH_{3} - (X)_{\overline{a}} \ Rf^{3} \\ CH_{3} - (X)_{\overline{a}} \ CH_{3} - (X)_{\overline{a}} \ Rf^{3} \\ CH_{3} - (X)_{\overline{a}} \ CH_{3} - (X)_{\overline{a}} \ Rf^{3} \\ CH_{3} - (X)_{\overline{a}} \ CH_{3} - (X)_{\overline{a}} \ Rf^{3} \\ CH_{3} - (X)_{\overline{a}} \ Rf^{3} - (X)_{\overline{a}} \ Rf^{3} \\ CH_{3} - (X)_{\overline{a}} \ Rf^{3} - (X)_{\overline{a}} \ Rf^{3} - (X)_{\overline{a}} \ Rf^{3} - (X)_{\overline{a}} \ Rf^{3} \\ CH_{3} - (X)_{\overline{a}} \ Rf^{3} - (X)_{\overline{a}}$$

〔式中、Xは独立に -CH₂-, -CH₂O-, -CH₂OCH₂- 又は -Y-NR¹-CO-

の一価炭化水素基)であり、R f ¹は二価のパーフルオロアルキレン基又は二価 のパーフルオロオキシアルキレン基であり、Rf<sup>2</sup>は一価のパーフルオロアルキ ル基又は一価のパーフルオロオキシアルキル基である。Rf゚及びRf・はそれぞ れRf<sup>2</sup>と同様の意味を示す。aは独立にO又は1、kは2以上の整数、mは1 以上の整数、nは1以上の整数である。〕

【0010】以下、本発明につき更に詳しく説明する。 本発明の硬化性組成物の(A)成分は、下記一般式

**%**[0011] 【化5】

(1)で表される直鎖状ポリフルオロ化合物である。

 $CH_2=CH-(X)_a-Rf^1-(X)_a-CH=CH_2$ 

... (1)

ここで、式(1)において、R f 1は二価のパーフルオ ロアルキレン基又は二価のパーフルオロオキシアルキレ ン基であり、特に二価パーフルオロアルキレン基として

-C.F. -

(mは1~10、好ましくは2~6である。) で示され\*  $-(CFOCF_2)_{\overline{p}} \cdot (CF_2)_{\overline{r}} \cdot (CF_2OCF)_{\overline{q}}$ 

\* るものが好ましく、二価パーフルオロオキシアルキレン 基(二価パーフルオロボリエーテル基)としては、下記 式で示されるものが好ましい。

[0012] (化6)

200、特に2≦p+q≤110、0≤r≤6の整数)

- CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>-(CFOCF<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-(CF<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-(CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-CF<sub>3</sub>

特に2≤s+t≤110の整数)

 $(Y \text{ d} F X \text{ d} \text{ CF}_s$  基、u,  $v \text{ d} \text{ d} \text{ e} \text{ d} \text{ f} \text{ f} 1 \leq u \leq 100$ 、 $1 \leq v \leq 50$ の整数)

-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-(OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>w</sub>-OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-(wは1≤w≤100の整数)

【0013】R f<sup>1</sup>として具体的には、下記のものが例 ※【0014】 示される。 ※30 【化7】

 $-C_4F_8-$ ,  $-C_6F_{12}-$ ,

 $-(CFOCF_2)_n(CF_2OCF)_m-$ ĊFa

 $\overline{n+m} = 2 \sim 200$ 

 $-CF_2CF_2OCF_2(CF_2)_2CF_2OCF_2CF_2-$ ,

-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CFOCF<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCFCF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-

 $-CF_{2}(OCF_{2}CF_{2})_{n}(OCF_{2})_{m}OCF_{2}-\quad \overline{n}=1\sim 1\ 0\ 0\,,\quad \overline{m}=1\sim 1\ 0\ 0\,,$ 

 $-CF(OCFCF_2)_n(OCF_2)_nOCF \overline{n} = 1 \sim 1 \ 0 \ 0, \quad \overline{m} = 1 \sim 1 \ 0 \ 0,$ 

 $-CF_2CF_2(OCF_2CF_2CF_2)_nOCF_2CF_2 - \overline{n} = 5 \sim 1 \ 0 \ 0$ 

【0015】また、式(1)において、Xはそれぞれ独 Y-NR¹-CO-である。ここで、Yは-CH;-又は 立に-CH,-,-CH,O-,-CH,OCH,-又は- 50 下記の基である。

[0016] [化8]

【0017】また、R<sup>1</sup>は水素原子又は置換もしくは非 置換の一価炭化水素基であり、この一価炭化水素基とし ては、炭素数1~12、特に1~10のものが好まし く、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブ 10 (2)で示される直鎖状ポリフルオロ化合物である。 チル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基等 のアルキル基、フェニル基、トリル基等のアリール基、 ベンジル基、フェニルエチル基等のアラルキル基など \*

### $Rf^2-(X)$ CH=CH<sub>2</sub>

ここで、Rf<sup>1</sup>は一価パーフルオロアルキル基又は一価 パーフルオロオキシアルキル基(一価パーフルオロボリ エーテル基)であり、特に一価パーフルオロアルキル基 としては、

-C.F. ...-

示される。

F-(CFCF<sub>2</sub>O)<sub>T</sub>CFCF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-

CF<sub>3</sub> ĊF<sub>a</sub> 【0023】Rf'として具体的には、下記のものが例 **★**[0024]

> $C_4F_9 C_8F_{17}-$ .

$$\begin{array}{ccc} F-(CFCF_2O)_{\overline{n}} CF - \\ I & I \\ CF_8 & CF_8 \end{array}$$

 $\overline{n} = 2 \sim 200$ 

$$F-(CFCF_2O)_{\pi}CFCF_2OCF_2CF_2-$$
,  $n=2\sim 2\ 0\ CF_3$ 

【0025】また、式(2)において、X及びaは式 (1)で示したものと同様である。との場合、式(1) のX, aと式(2)のX, aとは互いに同一であっても 異なっていてもよい。

としては、(A)成分と同様に末端に-CH=CH,構 造を有するビニル基、アリル基等が好ましく、主鎖に直 接結合していてもよいし、上記式中Xである二価の連結 基を介して結合していてもよい。

【0027】本発明において、本組成物を注型、ポッテ ィング、コーティング、含浸、接着又は密着等に使用す るために、本組成物は適当な流動性を備えていることが \*や、これらの基の水素原子の一部又は全部をフッ素等の 'ハロゲン原子で置換した基などが挙げられる。

【0018】なお、上記式(1)が有するアルケニル基 としては、例えば末端に-CH=CH,構造を有するビ ニル基、アリル基等が好ましい。このアルケニル基は、 主鎖の両端部に直接結合していてもよいし、上記式Xで ある二価の連結基を介して結合していてもよい。

【0019】式(1)中、aは独立に0又は1である。 【0020】次に、本発明の(B)成分は、下記一般式 [0021] 【化9】

... (2)

※ (ただし、mは1~20、好ましくは2~10であ る。)で示されるものが好ましく、一価パーフルオロオ キシアルキル基としては、下記のものが好ましい。 [0022]

(pはp≥1の整数)

(aはa≥1の整数)

必要であり、かつ硬化においても適当な物理的特性を有 していることが必要である。このような見地から、

(A), (B)成分の粘度(25℃)は5~100,0 00cpの範囲にあることが望ましく、前記粘度範囲に 【0026】なお、上記式(2)が有するアルケニル基 40 おいて用途に応じて最も適切な粘度を有するようにす

> 【0028】次に、本発明の(C)成分は、下記一般式 (3)で表されるヒドロシリル基含有有機けい素化合物 である。

[0029]

【化12】

【化10】

【化11】

Ж

$$Rf^{3}-(X)_{\overline{a}} CH_{2}CH_{2}SiO + SiO + SiO + SiO + SiO + CH_{3} + CH_{3} + CH_{2}CH_{2} + CH_{3} + CH_{3}$$

ととで、X、a はそれぞれ上記と同様の意味を示す。と の場合、式(3)におけるそれぞれのX及びaは互いに 同一であっても異なっていてもよく、また、式(1), また、Rf'及びRf'はそれぞれ先に説明したRf'と 同様であり、この場合、Rf'とRf'とは互いに同一で あっても異なっていてもよい。

【0030】更に、式(3)において、kは2以上の整 数であり、好ましくは2~20の整数、mは1以上の整\* \*数であり、好ましくは1~40の整数、nは1以上の整 数、好ましくは1~20の整数である。

【0031】このような含フッ素オルガノシロキサンと (2)のX, a と互いに同一でも異なっていてもよい。 10 しては、例えば下記の化合物が挙げられる。なお、Me はメチル基、Phはフェニル基を示す。これらの化合物 は単独で使用しても併用してもよい。

> [0032] [化13]

$$C_{\delta}F_{17}CH_{2}CH_{2}SiO + SiO +$$

$$C_{4}F_{6}CH_{2}$$

【0033】本発明において達成された組成物の長期間 の保存安定性や、速やかに所期の針入度に到達する硬化

アルキル基で置換されたヒドロシリル基含有直鎖状有機 けい素化合物の構造に帰することができる。

安定性は、この(C)成分たる側鎖及び末端をフルオロ 50 【0034】まず第1に、このように側鎖及び末端をフ

ルオロアルキル基で置換することで、有効に分子中のフ ッ素含有量を上げることができ、(A)成分や(B)成 分との相溶性をよくすることができる。相溶性が良いこ との利点は、組成物が分離することなく安定に保存でき ることや、硬化時の反応が均一に進み、質のよいゲル状 組成物が得られることなどである。

【0035】第2に、ヒドロシリル基が分子の側鎖にの み存在する直鎖状ポリシロキサンであるため、硬化のた めの付加反応性が温和であり、(A)~(D)成分を混 合した組成物は安定に保存できる。ととに、後述するヒ 10 ドロシリル化反応触媒の制御剤を組成物に配合するなら ば、長期の保存安定性を得ることができる。これに比 べ、-OSi(CH<sub>3</sub>),Hのような分子の末端に位置す るヒドロシリル基を含有するポリシロキサンの場合は、 付加反応性が高すぎ、制御剤を併用しても(A)~

(D) 成分を混合した組成物は早晩ゲル状態に硬化す る。この場合、例えば (A), (B) 及び (D) 成分を 一方の組成物、(A), (B)及び(C)成分を他方の 組成物として分配配合し、使用前に混合する2液タイプ の形態をとることが避けられない。翻って本発明によれ 20 ば、すべての成分を一つの組成物として提供でき、使用 前の混合という煩雑さを避けることができる。

【0036】第3に、分子中のヒドロシリル基含有シロ キサン単位-OSi(CH<sub>1</sub>)H-が、ジメチルシロキ サン単位-OSi(CH<sub>1</sub>),-や、フルオロアルキル基 で置換されたシロキサン単位などと共にランダムに配列 していることも利点となる。この場合、硬化反応時のヒ ドロシリル基の消費は円滑に進み、速やかに所期の針入 度に到達する硬化安定性が得られるのである。これに比 べ、ヒドロシリル基含有シロキサン単位-OSi (CH 30) <sub>3</sub>)H‐のみが連続して並ぶ構造の直鎖状ポリシロキサ ンを使用した場合は、すべてのヒドロシリル基の反応が 完遂しづらく、硬化安定性が悪い。

【0037】上記(C)成分の配合量は、組成物全系に 含まれるビニル基、アリル基、シクロアルケニル基等の 脂肪族不飽和基1モルに対し(C)成分中のヒドロシリ ル基、即ちSiH基を好ましくは0.2~2.0モル、 より好ましくは0.5~1.3モル供給する量である。 上記範囲よりも少ないと、架橋度合いが不十分になり、 ゲル硬化物にならず、また上記範囲よりも多量に存在す 40 針入度が1~200のものをいう。 ると、硬化時に発泡の危険性がある。

【0038】更に、本発明の第四必須成分 [ (D) 成 分〕である白金族触媒は、(A), (B)成分のアルケ ニル基と(C)成分のヒドロシリル基との間の付加反応 を促進する触媒である。との白金族触媒は、一般に貴金 属の化合物であり、高価格であることから、比較的入手 しやすい白金化合物がよく用いられる。

【0039】白金化合物としては、例えば、塩化白金酸 又は塩化白金酸とエチレン等のオレフィンとの錯体、ア ルコールやビニルシロキサンとの錯体、白金/シリカ又 50 も良好なものである。

はアルミナ又はカーボン等を例示することができるが 'これに限定されるものではない。 白金化合物以外の白金 族化合物として、ロジウム、ルテニウム、イリジウム、 パラジウム系化合物も知られており、例えばRhC1 (PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, PhCl (CO) (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Ru<sub>3</sub> (CO),, IrCl (CO) (PPh<sub>1</sub>), Pd (P PH,),等を例示することができる。かかる触媒は、通 常(A), (B), (C)成分の合計量に対して0.1 ~100ppmの割合で配合される。

12

【0040】また、本発明の組成物においては、上記の (A)~(D)成分以外にもそれ自体公知の各種配合剤 を添加することもできる。このような成分としては、例 えば、1-エチニル-1-ヒドロキシシクロヘキサン、 3-メチル-1-プチン-3-オール、3,5-ジメチ ルー1-ヘキシン-3-オール、3-メチル-1-ペン テン-3-オール、フェニルプチノールなどのアセチレ ンアルコールや、3-メチル-3-ペンテン-1-イ ン、3,5-ジメチル-3-ヘキセン-1-イン等、あるいはポリメチルビニルシロキサン環式化合物、有機リ ン化合物などのヒドロシリル化反応触媒の制御剤が挙げ られ、これによって硬化反応性と保存安定性を適度に保 つことができる。更に、例えば、ヒュームドシリカ、シ リカエアロジル、沈降性シリカ、粉砕シリカ、珪藻土、 酸化鉄、酸化亜鉛、酸化チタン、炭酸カルシウム、炭酸 マグネシウム、炭酸亜鉛、カーボンブラック等の無機質 充填剤を添加して本発明組成物から得られるゲル硬化物 の硬さ、機械的強度を調整することができる。もちろん 中空無機質充填剤、中空有機質充填剤又はゴム質の球状 充填剤も添加できる。

【0041】とれらの配合剤の使用量は得られるゲル硬 化物の物性を損なわない限りにおいて任意である。

【0042】上述した各成分からなる本発明の組成物 は、これを硬化させることにより耐溶剤性、耐薬品性に 優れたゲル硬化物を形成させることができる。

【0043】なお、本発明において、ゲル硬化物とは、 部分的に3次元構造を有し、応力によって変形及び流動 性を示す状態を意味し、大体の目安としてJISゴム硬 度計において硬さ"0"以下の硬度を有するもの、ある いはASTM D-1403 (1/4コーン) における

【0044】ゲル硬化物の形成は、適当な型内に本発明 の付加硬化型の組成物を注入して該組成物の硬化を行う か、該組成物を適当な基体上にコーティングした後に硬 化を行う等の従来公知の方法により行われる。硬化は、 通常60~150℃の温度で30~180分間程度の加 熱処理によって容易に行うことができる。

[0045]

【発明の効果】本発明の硬化性組成物は、保存安定性が 高く、しかも硬化性に優れ、得られるゲル硬化物の特性

[0046]

【実施例】以下、実施例と比較例を示し、本発明を具体 的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるも のではない。

【0047】 [実施例] 下記式(4) で示されるポリマ - (粘度3,000cp)50重量部と下記式(5)で 示されるポリマー(粘度1,000cp)50重量部 \* \*に、下記式(6)で示される化合物13.7重量部、エ チニルシクロヘキサノールの50%トルエン溶液0.1 5 重量部、塩化白金酸のビニルシロキサン錯体のエタノ ール溶液(白金濃度3.0重量%)0.015重量部を 加え、混合し、含フッ素組成物を調製した。

[0048]

【化14】

$$\begin{array}{c|c} CH_{8} & CH_{8} & CH_{9} \\ CH_{2}=CHSi & O & CFOCF_{2} \\ CH_{3} & O & CH_{9} \\ CH_{3} & O & CH_{9} \\ CH_{3} & O & CH_{9} \\ CF_{9} & O & CH_{9} \\ CH_{9} & O & CH_{9} \\$$

$$\overline{a+b} = 3.5 \qquad \cdots (4)$$

$$c = 2.4$$

$$\begin{array}{c} CH_2C_8F_{17} \\ CH_2CH_2S_{10} \\ CH_3 \\ CH_4 \\ CH_5 \\ CH_5$$

【0049】との組成物を150℃にて1時間加熱し硬 化させたところ、針入度78 (ASTM D-1403

1/4コーン)の透明なゲル硬化物を得た。

【0050】 [比較例1] 実施例の式(6)の化合物の※30 【化15】

※代わりに、下記式(7)で示される化合物8.7重量部 を使用した以外は、同様な組成物を調製した。

 $\cdots$  (6)

[0051]

$$C_{8}F_{17}CH_{2}CH_{2}SiO + SiO + SiO + CH_{2}CH_{2}C_{8}F_{17}$$

$$CH_{3} + CH_{2}CH_{2}CH_{3} + CH_{3}CH_{3}CH_{3}CH_{3}$$

$$CH_{3} + CH_{3}CH$$

【0052】との組成物を実施例と同様に硬化させたと

ころ、針入度64の透明なゲル硬化物を得た。

【0053】〔比較例2〕実施例の式(6)の化合物の 代わりに、下記式(8)で示される化合物12.1重量★ ★部を使用した以外は、同様な組成物を調製した。

[0054]

【化16】

$$\begin{bmatrix} \text{CH}_{\text{s}} \\ \text{C}_{\text{s}}\text{F}_{\text{1}}\text{,CH}_{\text{s}}\text{CH}_{\text{c}}\text{CH}_{\text{c}}\text{Sio} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \text{CH}_{\text{s}} \\ \text{ISio} \\ \text{CH}_{\text{s}} \end{bmatrix} \text{SiCH}_{\text{s}}\text{CH}_{\text{s}} - \text{C}_{\text{s}}\text{F}_{\text{1}z} - \text{CH}_{\text{s}}\text{CH}_{\text{c}}\text{Si} \begin{bmatrix} \text{CH}_{\text{s}} \\ \text{OSiH} \\ \text{CH}_{\text{s}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \text{CH}_{\text{s}} \\ \text{OSiCH}_{\text{s}}\text{CH}_{\text{s}}\text{CH}_{\text{c}}\text{CH}_{\text{c}}\text{CH}_{\text{c}}\text{F}_{\text{1}}, \end{bmatrix}$$

... (8)

【0055】この組成物を実施例と同様に硬化させたと とろ、針入度65の透明なゲル硬化物を得た。

【0056】次に、上記組成物の保存性及び硬化性につ いて調べた。

【0057】保存性

実施例、比較例1,2の組成物を密閉容器にて40℃, 30日間保存したときの粘度変化を表1に示す。

[0058]

【表1】

	実施例	,比較例 1	比較例2
初 期 (cp)	1140	1290	1250
保存後(cp)	1140	1290	ゲル化

【0059】硬化性

実施例、比較例 1, 2の組成物の 150 ℃硬化時の弾性 率を測定した。結果を図 1 に示す。

【0060】以上説明したように、比較例1においては、硬化の進行が完遂しづらく、硬化安定性が悪い。ま

た、比較例2においては、長期保存安定性に欠ける。そ\*10

\*のいずれも本発明の実施例は満足するものであることが わかる。

16

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例、比較例の硬化性組成物の150℃硬化特性を示すグラフである。

【図1】

